

## (9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

# **Offenlegungsschrift** <sub>10</sub> DE 43 10 917 A 1

## (51) Int. Cl.5: G 11 B 7/24

C 09 B 47/04 C 09 B 47/26



**DEUTSCHES PATENTAMT** 

(21) Aktenzeichen:

P 43 10 917.9

Anmeldetag: (43) Offenlegungstag:

2. 4.93 7. 10. 93

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

03:04.92 JP P-4-82346

03 04 92 JP P 4-82347

(71) Anmelder:

Pioneer Electronic Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.; Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A., Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K., Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.; Klitzsch, G., Dipl.-Ing.; Vogelsang-Wenke, H., Dipl.-Chem. Dipl.-Biol.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 80538 München

(72) Erfinder:

Yanagisawa, Shuichi, Tsurugashima, Saitama, JP; Tanaka, Satoru, Tsurugashima, Saitama, JP; Matsui, Fumio, Tsurugashima, Saitama, JP

## (54) Optisches Aufzeichnungsmedium

Ein optisches Aufzeichnungsmedium, welches ausgestattet ist mit einem lichtdurchlässigen Substrat; und einem Aufzeichnungsfilm und einem reflektierenden Film, die auf dem lichtdurchlässigen Substrat gebildet sind. Der Aufzeichnungsfilm schließt Phthalocyaninfarbstoff, der durch den folgenden allgemeinen Ausdruck [1] zum Ausdruck gebracht wird, ein

worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxylgruppe bzw. eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe bedeuten,  $R_3$  bis  $R_6$  jeweiols eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, Sulfinogruppe, Aminogruppe oder Sulfonsäuregruppe bedeuten, q die Anzahl der Substituenten bedeutet und eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, und Me ein Metallatom bedeutet.

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

#### 1. Erfindungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmedium. Sie betrifft insbesondere ein optisches Aufzeichnungsmedium, mit welchem ein Analogsignal aufgezeichnet werden kann, und welches z. B. durch ein auf dem Markt befindliches LD (Laser Disc)-Abspielgerät wiedergegeben werden kann.

## 2. Beschreibung des zugehörenden Standes der Technik

In den letzten Jahren ist ein optisches Aufzeichnungsmedium, auf welches Signale einmalig aufgezeichnet werden können, und welche von einem sogenannten CD (Compact Disc)-Abspielgerät für den allgemeinen Gebrauch wiedergegeben werden können, auf den Markt gebracht worden. Im allgemeinen wird ein Cyaninfarbstoff für den Aufzeichnungsfilm eines solchen beschreibbaren optischen Aufzeichnungsmediums vom CD-Typ verwendet. Ein digitales Signal wird als Aufzeichnungssignal in dieser Art von Aufzeichnungsmedium aufgezeichnet.

Andererseits besteht ein Bedarf für die Vermarktung eines beschreibbaren Aufzeichnungsmediums, wie für eine sogenannte LD (Laser Disc), auf welche Analogsignale, wie ein Bildsignal und ein Sprechsignal, aufgezeichnet werden können, wie im Fall der oben erwähnten CD.

Wenn jedoch ein Analogsignal unter Verwendung eines Halbleiterlasers auf dem Aufzeichnungsfilm, welcher einen Cyaninfarbstoff als Zusammensetzung des Aufzeichnungsfilms in dem LD-Aufzeichnungsmedium verwendet, aufgezeichnet wird, bleibt die Empfindlichkeit, bedingt durch eine hohe lineare Geschwindigkeit, hinter den Anforderungen zurück. Deshalb kann die Aufzeichnung in diesem Fall nicht unter Verwendung einer zweckmäßigen Leistung durchgeführt werden. Darüberhinaus kann anders als im Fall eines digitalen Signals, der Einfluß eines Flackerns usw. in diesem Fall nicht außer Acht gelassen werden. Deshalb kann als Bildaufzeichnungsmethode die oben erwähnte Methode nicht zur praktischen Anwendung gelangen.

Andererseits gibt es ein anderes Bildaufzeichnungsverfahren, welches einen Gaslaser mit einer relativ kurzen Wellenlänge und einer relativ hohen Ausgangsleistung und einen zusammengesetzten Aufzeichnungsfilm aus einem Farbstoff der Anilinreihe und einem Bindemittel einsetzt. Gemäß diesem Verfahren kann die Aufzeichnung in einem gewissen Maß zufriedenstellend durchgeführt werden. Jedoch wird eine Aufzeichnungsvorrichtung in diesem Fall sehr groß werden. Deshalb ist die Möglichkeit, dieses Verfahren zu vermarkten, sehr gering.

## Zusammenfassung der Erfindung

Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein optisches Aufzeichnungsmedium bereitzustellen, auf welchem ein analoges NTSC (National Television System Committee)-Bildsignal unter Verwendung eines einfachen Halbleiterlasers in einer Aufzeichnungsvorrichtung aufgezeichnet werden kann, unter der Bedingung, daß ein C/N(Träger-Rausch)-Verhältnis hoch ist und ein Flackern gering ist, und welches von einem auf dem Markt befindlichen LD-Abspielgerät usw. wiedergegeben werden kann.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die oben erwähnte Aufgabe durch ein optisches Aufzeichnungsmedium gelöst werden, welches ausgestattet ist mit: einem lichtdurchlässigen Substrat; einem Aufzeichnungsfilm und einem reflektierenden Film, die auf dem lichtdurchlässigen Substrat gebildet sind. Der Aufzeichnungsfilm schließt einen Phthalocyaninfarbstoff, der durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (I) ausgedrückt wird oder einen Naphthalocyaninfarbstoff, der durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (II) zum Ausdruck gebracht wird, ein:

5

35

50

55

60

5

10

15

20

25

30

35

40

45

60

65

$$R_{1} - \frac{(R_{4})_{q}}{(R_{4})_{q}}$$

$$R_{1} - \frac{N}{(R_{4})_{q}}$$

$$R_{2} - \frac{N}{(R_{5})_{q}}$$

$$R_{3} - \frac{N}{(R_{5})_{q}}$$

$$(R_3)_q \qquad (R_2)_q$$

$$R_1 \qquad N \qquad N \qquad (R_3)_q \qquad (R_3)_q$$

worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxylgruppe bzw. eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe bedeuten,  $R_3$  bis  $R_6$  jeweils eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, Sulfinogruppe, Aminogruppe oder Sulfonsäuregruppe bedeuten, q die Anzahl der Substituenten bedeutet und eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, und Me ein Metallatom bedeutet.

Die Natur. Brauchbarkeit und andere Merkmale dieser Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung im Hinblick auf bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung deutlicher hervortreten, wenn sie in Zusammenhang mit den Zeichnungen im Anhang gelesen wird, welche kurz unten beschrieben werden.

#### Kurze Beschreibung der Abbildungen

Fig. 1 ist eine Querschnittsansicht die schematisch ein Beispiel eines optischen Aufzeichnungsmediums als erste Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung, welche Flackerwerte einer Probe der ersten Ausführungsform und einer Vergleichsprobe zeigt;

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, welche die C/N-Verhältnisse der Probe der ersten Ausführungsform und der Vergleichsprobe zeigt:

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, welche die RF (Radiofrequenz)-Amplitudenwerte der Probe der ersten Ausführungsform und der Vergleichsprobe zeigt;

Fig. 5 ist eine Querschnittsansicht, die schematisch ein Beispiel eines optischen Aufzeichnungsmediums als zweite Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 6 ist eine graphische Darstellung, die Flackerwerte einer Probe der zweiten Ausführungsform und einer Vergleichsprobe zeigt; und

Fig. 7 ist eine graphische Darstellung, die C/N-Verhältnisse der Probe der zweiten Ausführungsform und der Vergleichsprobe zeigt.

## Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden mit Bezug auf die Fig. 1 bis 4 erläutert.

Figur ist die Querschnittsansicht, welche den Umriß des optischen Aufzeichnungsmediums der ersten Ausführungsform zeigt.

Wie in Fig. 1 gezeigt ist, hat ein optisches Aufzeichnungsmedium 1a ein lichtdurchlässiges Substrat 11. Ein Aufzeichnungsfilm 12a ist auf einer Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 gebildet. Auf dem Aufzeichnungs-



film 12a sind ein reflektierender Film 13 und ein Schutzfilm 14 in dieser Reihenfolge von der Seite des Aufzeichnungsfilms 12a aus gebildet.

Unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Produktivität wird ein sogenanntes Spritzgieß-Harzsubstrat vorzugsweise als lichtdurchlässiges Substrat 11 verwendet. Als Spritzgießmaterial werden z. B. lichtdurchlässige Harze wie Polycarbonatharz (PC) und ein Polymethylmethacrylat (PMMA) vorzugsweise verwendet. Unter diesen Materialien ist das Polycarbonatharz (PC) besonders geeignet. Die Dicke des lichtdurchlässigen Substrats 11 beträgt etwa 1,1 bis 1,4 mm.

Der Aufzeichnungsfilm 12a ist auf einer Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 gebildet. Hier enthält der Aufzeichnungsfilm 12a einen Phthalocyaninfarbstoff als Hauptbestandteil.

Der in dem Aufzeichnungsfilm 12a enthaltene Phthalocyaninfarbstoff wird durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (I) ausgedrückt.

$$(R_3)_q \qquad N \qquad (R_4)_q$$

$$N \qquad N \qquad N \qquad (R_4)_q$$

$$R_1 \qquad N \qquad N \qquad (R_5)_q$$

$$(R_5)_q \qquad (R_7)_q$$

15

20

25

35

In dem allgemeinen Ausdruck (I) bedeuten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxylgruppe bzw. eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe. R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können gleich oder voneinander verschieden sein. Ferner kann nur einer von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> vorhanden sein. R<sub>3</sub> bis R<sub>6</sub> bedeuten jeweils eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, Sulfinogruppe, Aminogruppe, Sulfonsäuregruppe und Halogen. R<sub>3</sub> bis R<sub>6</sub> können gleich oder voneinander verschieden sein. q bedeutet die Anzahl der Substituenten und ist eine ganze Zahl von 0 bis 4. Wenn q nicht kleiner als 2 ist, können diese Substituenten gleich oder voneinander verschieden sein. Me bedeutet ein Metallatom. Si, V, Fe, Al, Ga, In, Cu und Ge sind als Me erwünscht.

Zum Beispiel wird der Aufzeichnungsfilm 12a, welcher den Phthalocyaninfarbstoff enthält, auf dem lichtdurchlässigen Substrat 11 durch übliche Mittel wie etwa ein Schleuderbeschichtungsverfahren gebildet. Die Dicke des zu bildenden Aufzeichnungsfilms 12a beträgt etwa 0,03 bis 0,6 µm. Das zum Bilden des Aufzeichnungsfilms 12a verwendete Lösungsmittel ist z. B. Diacetonalkohol, 2-Ethoxyethanol, 2-Methoxyethanol, Isophoron, Methanol, 2,2.3,3-Tetrafluor-1-propanol.

Der reflektierende Film 13 wird auf dem Aufzeichnungsfilm 12a gebildet. Das Material des reflektierenden Films 13 sind Metalle, wie z. B. Gold (Au), Silber (Ag), Kupfer (Cu) und Aluminium (Al). Unter diesen Materialien ist Gold (Au) mit einem hohen Reflektionsindex besonders geeignet. Der reflektierende Film 13 wird z. B. durch ein Vakuumabscheidungsverfahren, ein Sputteringverfahren, ein Ionenplattierungsverfahren usw. als Filmbildungsverfahren gebildet.

Die Dicke des reflektierenden Films 13 beträgt etwa 0,03 bis 0,6 µm.

Auf dem reflektierenden Film 13 ist es erwünscht, den Schutzfilm 14 zu bilden, um den Aufzeichnungsfilm 12a und den reflektierenden Film 13 zu schützen.

Der Schutzfilm 14 wird durch Schleuderbeschichtung von durch Ultraviolettstrahlen härtendem Harz und Bestrahlen mit Ultraviolettstrahlen, um das Harz zu härten, gebildet. Epoxyharz, Acrylharz, Siliconharz, Urethanharz usw. kann als Material des Schutzfilms 14 verwendet werden.

Die Dicke des Schutzfilms 14 beträgt etwa 1 bis 20  $\mu m$ .

Um das lichtdurchlässige Substrat 11 vor dem Lösungsmittel zu schützen oder um die Wirksamkeit der optischen Reflexion zu erhöhen kann eine Zwischenschicht zwischen dem lichtdurchlässigen Substrat 11 und dem Aufzeichnungsfilm 12a gebildet werden. Um die Wirksamkeit der optischen Absorption in dem Aufzeichnungsfilm 12a zu erhöhen, kann eine Zwischenschicht zwischen dem Aufzeichnungsfilm 12a und dem reflektierenden Film 13 gebildet werden. Es kann nämlich, um die Aufzeichnungswiedergabecharakteristik zu verbessern oder die Zuverlässigkeit zu erhöhen, eine Schicht, die aus Materialien wie SiO2. SiO4, MgF. ZnS, PVA, PMMA und einem Fluorkohlenstoffpolymer gebildet ist, an der Substratoberfläche, zwischen dem Aufzeichnungsfilm 12a und dem reflektierenden Film 13. oder zwischen dem reflektierenden Film 13 und dem Schutzfilm 14 gebildet werden. Alternativ dazu kann eine solche Struktur eingesetzt werden, daß zwei optische Aufzeichnungsmedien zusammengebunden sind, wobei die Schutzschicht 14 nach innen zueinander gewandt ist. In diesem Fall kann die Schutzschicht 14 weggelassen werden. Um die optischen Aufzeichnungsmedien zusammenzubinden können Klebstoffe wie ein Klebemittel, ein Heißschmelzklebstoff, ein Urethanklebstoff und ein Epoxyklebstoff verwendet werden.

Das optische Aufzeichnungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird im folgenden erläutert.

Das optische Aufzeichnungsmedium der oben erwähnten ersten Ausführungsform wird in dem optischen Aufzeichnungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet. Konkret wird ein Halbleiterlaserstrahl mit einer Wellenlänge von 770 bis 800 nm auf das optische Aufzeichnungsmedium von der Seite des lichtdurchlässi-

gen Substrats 11 aus eingestrahlt. Der eingestrahlte Laserstrahl durchdringt das lichtdurchlässige Substrat 11 und erreicht den Aufzeichnungsfilm 12a, welcher den Phthalocyaninfarbstoff enthält. Wenn der Laserstrahl den Aufzeichnungsfilm 12a erreicht, ändert der Phthalocyaninfarbstoff rasch seinen Zustand. Zu diesem Zeitpunkt verursacht der Phthalocyaninfarbstoff eine physikalische Veränderung in dem Aufzeichnungsfilm 12a, um eine Aufzeichnungsstelle zu bilden.

Als nächstes wird ein konkretes Versuchsbeispiel gemäß der ersten Ausführungsform im folgenden im Detail erläutert.

#### Versuchsbeispiel 1

## (Herstellung der Probe der ersten Ausführungsform)

Ein Aufzeichnungsfilm wird auf dem Substrat unter Verwendung des lichtdurchlässigen Substrats 11, welches im wesentlichen aus Polycarbonatharz mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Dicke von 1,25 mm besteht, in der folgenden Weise hergestellt.

Es wird nämlich eine Farbstoffauftragungsflüssigkeit (Farbstoffkonzentration: 60 mg/ml) auf das lichtdurchlässige Substrat 11 durch Schleuderbeschichtung aufgetragen. Diese Farbstoffauftragungsflüssigkeit wird durch Schmelzen des Phthalocyaninfarbstoffs (er ist in dem folgenden Strukturausdruck gezeigt), welcher dadurch spezifiziert ist, daß  $R_1 = R_2 = OH$ ,  $R_3$  bis  $R_6 = -SO_2NH(CH_2)_3N(C_2H_3)_2$ , Me = Si in dem allgemeinen Ausdruck (I) des Phthalocyaninfarbstoffs ist, in dem Lösungsmittel Methanol hergestellt. Auf diese Weise wird der in Fig. 1 gezeigte Aufzeichnungsfilm 12a gebildet.

$$C_{2}H_{5}$$
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $SO_{2}NH(CH_{2})_{3}N$ 
 $C_{3}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{4}H_{5}$ 
 $C_{5}H_{5}$ 
 $C_{5}H_{5}$ 
 $C_{7}H_{5}$ 
 $C_{7}H_{5}$ 
 $C_{8}H_{5}$ 
 $C_{8}H_{5}$ 

Die Dicke des Aufzeichnungsfilms 12a beträgt etwa 0,2 μm.

Außerdem wird, wie in Fig. 1 gezeigt, der reflektierende Film 13 aus Gold (Au) mit einer Dicke von 0,1 µm auf dem Aufzeichnungsfilm 12a durch Verwendung eines Vakuumabscheidungsverfahrens gebildet.

Danach wird ein Harz vom durch Ultraviolettstrahlen härtenden Typ auf dem reflektierenden Film 13 durch Schleuderbeschichtung aufgetragen. Der Schutzfilm 14 wird gebildet durch Bestrahlen des so aufgetragenen Harzes vom durch Ultraviolettstrahlen härtenden Typ mit Ultraviolettstrahlen, um es, wie in Fig. 1 gezeigt, zu härten. Die Dicke des Schutzfilms 14 beträgt 10 µm. Wie oben im Detail erwähnt wird die Probe der ersten Ausführungsform hergestellt.

## (Herstellung einer Vergleichsprobe)

Eine Vergleichsprobe wird so hergestellt, daß der Phthalocyaninfarbstoff der Aufzeichnungsfilmzusammensetzung in der oben erwähnten Probe der ersten Ausführungsform durch den Cyaninfarbstoff des folgenden Strukturausdrucks (C-1) ersetzt wird. Die anderen Bedingungen sind die gleichen wie die der oben erwähnten Probe der ersten Ausführungsform.

65

10

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{4} CH_{5} CH_{5}$$

Der Halbleiterlaserstrahl wird auf den Aufzeichungsfilm von jeder der Probem der optischen Aufzeichnungsmedien von der Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 aus eingestrahlt. Die Halbleiterlaserstrahlen werden hier verwendet, welche eine Wellenlänge von 782 nm haben und den Bildsignalen von 2 Arten von Aufzeichnungsfrequenzen (9,3 MHz, 7,6 MHz) entsprechen, so daß die Aufzeichnung von Analogsignalen ausgeführt wird. Zum Zeitpunkt der Aufzeichnung wird die Aufzeichnungsleistung verschiedenartig im Bereich von 4 bis 20 mW geändert. Das Flackern, das C/N-Verhältnis und die RF-Amplitude nach der Aufzeichnung werden gemessen. Die Ergebnisse sind in den Fig. 2 bis 4 gezeigt.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, hat die Probe der ersten Ausführungsform einen kleinen Flackerwert, wie durch eine durchgezogene Linie in der Figur angezeigt ist, und es versteht sich, daß die Probe der ersten Ausführungsform eine ausgezeichnete Bildqualität in dem wiedergegebenen Bild hat. Die gleiche Art von Ergebnissen wird erhalten für die Bildsignale von zwei Arten von Aufzeichnungsfrequenzen (9,3 MHz, 7,6 MHz).

Ferner hat, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, die Probe der ersten Ausführungsform ein hohes C/N-Verhältnis, wie es durch eine durchgezogene Linie in der Figur angezeigt ist, und es versteht sich, daß die Probe der ersten Ausführungsform eine ausgezeichnete Bildcharakteristik hat.

Darüberhinaus hat, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, die Probe der ersten Ausführungsform, die durch eine durchgezogene Linie in der Figur angezeigt ist, eine ausreichende RF-Amplitude in dem Bereich, wo die Aufzeichnungsleistung gering ist. Es versteht sich nämlich, daß die Probe der ersten Ausführungsform zum Beschreiben unter Verwendung einer niedrigen Aufzeichnungsleistung geeignet ist. In der Tat wird, wenn die Probe der ersten Ausführungsform von einem auf dem Markt befindlichen LD-Abspielgerät wiedergegeben wird, das gute Ergebnis eines Bild-S/N- (Signal-Rausch-) Verhältnisses von 45 dB, bezogen auf das Eingangssignal von 50% Weiß, erhalten.

Als nächstes wird die zweite Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung unter Bezug auf die Fig. 5 bis 7 erläutert.

Fig. 5 ist die Querschnittsansicht, welche die Umrisse des optischen Aufzeichnungsmediums der zweiten Ausführungsform zeigt.

In Fig. 5 haben die gleichen Elemente wie die in Fig. 1 die gleichen Bezugsnummern, und die detaillierten Erklärungen dieser werden weggelassen.

Wie in Fig. 5 gezeigt ist, hat ein optisches Aufzeichnungsmedium 1b ein lichtdurchlässiges Substrat 11. Ein Aufzeichnungsfilm 12b ist auf einer Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 gebildet. Auf dem Aufzeichnungsfilm 12b sind ein reflektierender Film 13 und ein Schutzfilm 14 in dieser Reihenfolge von der Seite des Aufzeichnungsfilms 12b aus gebildet.

Das lichtdurchlässige Substrat 11, der reflektierende Film 13 und der Schutzfilm 14 sind in der gleichen Weise wie in der zuvor erwähnten ersten Ausführungsform gebildet.

Der Aufzeichnungsfilm 12b wird auf einer Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 gebildet. Hier enthält der Aufzeichnungsfilm 12b einen Naphthalocyaninfarbstoff als Hauptbestandteil.

Der in dem Aufzeichnungsfilm 12b enthaltenen Naphthalocyaninfarbstoff ist durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (II) ausgedrückt.

$$(R_{3})_{q}$$

$$(R_{2})_{q}$$

$$R_{1}$$

$$(R_{3})_{q}$$

$$(R_{3})_{q}$$

$$(R_{3})_{q}$$

In dem allgemeinen Ausdruck (II) bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  jeweils Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxylgruppe bzw. eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe.  $R_1$  und  $R_2$  können gleich oder voneinander verschieden sein. Ferner kann nur einer von  $R_1$  oder  $R_2$  vorhanden sein.  $R_2$  bis  $R_6$  bedeuten jeweils eine

50

55

60

65

substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, Sulfinogruppe, Aminogruppe, Sulfonsäuregruppe und Halogen. R<sub>3</sub> bis R<sub>6</sub> können gleich oder voneinander verschieden sein. q bedeutet die Anzahl der Substituenten und ist eine ganze Zahl von 0 bis 4. Wenn q nicht kleiner als 2 ist, können diese Substituenten gleich oder voneinander verschieden sein. Me bedeutet ein Metallatom. Si, V, Fe, Al, Ga, In, Cu und Ge sind als Me erwünscht.

Zum Beispiel wird der Aufzeichnungsfilm 12b, welcher den Naphthalocyaninfarbstoff enthält, auf dem lichtdurchlässigen Substrat 11 durch übliche Mittel, wie ein Schleuderbeschichtungsverfahren, gebildet. Die Dicke des zu bildenden Aufzeichnungsfilms 12b beträgt etwa 0,03 bis 0,6 µm. Das zum Bilden des Aufzeichnungsfilms 12b verwendete Lösungsmittel ist z. B. Diacetonalkohol, 2-Ethoxyethanol, 2-Methoxyethanol, Isophoron, Methanol, 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol.

Auf dem reflektierenden Film 13 ist es erwünscht, den Schutzfilm 14 zu bilden, um den Aufzeichnungsfilm 12b und den reflektierenden Film 13 zu schützen.

Um das lichtdurchlässige Substrat 11 vor dem Lösungsmittel zu schützen oder um die Wirksamkeit der optischen Reflexion zu erhöhen, kann eine Zwischenschicht zwischen dem lichtdurchlässigen Substrat 11 und dem Aufzeichnungsfilm 12b gebildet werden. Um die Wirksamkeit der optischen Absorption in dem Aufzeichnungsfilm 12b zu erhöhen, kann eine Zwischenschicht zwischen dem Aufzeichnungsfilm 12b und dem reflektierenden Film 13 gebildet werden. Um die Aufzeichnungswiedergabecharakteristik zu verbessern oder die Zuverlässigkeit zu erhöhen kann nämlich eine Schicht, die aus Materialien wie SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>4</sub>, MgF, ZnS, PVA, PMMA und einem Fluorkohlenstoffpolymer gemacht ist, an der Substratoberfläche, zwischen dem Aufzeichnungsfilm 12b und dem lichtdurchlässigen Substrat 11, zwischen dem Aufzeichnungsfilm 12b und dem reflektierenden Film 13, oder zwischen dem reflektierenden Film 13 und dem Schutzfilm 14 gebildet werden. Alternativ dazu kann eine solche Struktur eingesetzt werden, daß zwei optische Aufzeichnungsmedien zusammengebunden sind, wobei die Schutzschicht 14 nach innen zueinander gewandt ist. In diesem Fall kann die Schutzschicht 14 weggelassen werden. Um die optischen Aufzeichnungsmedien zusammenzubinden können Klebstoffe wie ein Klebemittel, ein Heißschmelzklebstoff, Urethanklebstoff und Epoxyklebstoff verwendet werden.

Das optische Aufzeichnungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird im folgenden erläutert.

Das optische Aufzeichnungsmedium der oben erwähnten zweiten Ausführungsform wird in dem optischen Aufzeichnungsverfahren der vorliegenden Erfindung in der gleichen Weise wie in der zuvor erwähnten ersten Ausführungsform verwendet. Konkret wird ein Halbleiterlaserstrahl mit einer Wellenlänge von 770 bis 800 nm auf das optische Aufzeichnungsmedium von der Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 aus eingestrahlt. Der eingestrahlte Laserstrahl durchdringt das lichtdurchlässige Substrat 11 und erreicht den Aufzeichnungsfilm 12b, welcher den Naphthalocyaninfarbstoff enthält. Wenn der Laserstrahl den Aufzeichnungsfilm 12b erreicht, ändert der Naphthalocyaninfarbstoff rasch seinen Zustand. Zu diesem Zeitpunkt verursacht der Naphthalocyaninfarbstoff eine physikalische Veränderung in dem Aufzeichnungsfilm 12b, um eine Aufzeichnungsstelle zu bilden.

25

40

50

55

60

65

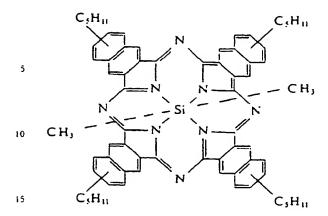
Als nächstes wird ein konkretes Versuchsbeispiel gemäß der zweiten Ausführungsform im folgenden im Detail erläutert.

## Versuchsbeispiel 2

## (Herstellung der Probe der zweiten Ausführungsform)

Ein Aufzeichnungsfilm wird auf dem Substrat unter Verwendung des lichtdurchlässigen Substrats 11, welches im wesentlichen aus Polycarbonatharz mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Dicke von 1,25 mm besteht, in der folgenden Weise hergestellt.

Es wird nämlich der Aufzeichnungsfilm 12b, wie er in Fig. 5 gezeigt ist, durch Schleuderbeschichtung des lichtdurchlässigen Materials 11 mit der Farbstoffauftragungsflüssigkeit (Farbstoffkonzentration: 30 mg/ml) gebildet. Diese Farbstoffauftragungsflüssigkeit wird durch Schmelzen des Naphthalocyaninfarbstoffs (er ist in dem folgenden Ausdruck gezeigt), welcher dadurch spezifiziert ist, daß  $R_1 = R_2 = CH_3$ ,  $R_3$  bis  $R_6 = C_5H_{11}$  (Pentylgruppe), und Me = Si in dem allgemeinen Ausdruck (II) in dem oben erwähnten Naphthalocyaninfarbstoff ist, in dem Lösungsmittel 2-Ethoxyethanol hergestellt.



Die Dicke des Aufzeichnungsfilms 12b beträgt etwa 0,2 µm.

Außerdem wird, wie in Fig. 5 gezeigt, der reflektierende Film 13 aus Gold (Au) mit einer Dicke von 0,1 µm auf dem Aufzeichnungsfilm 12b durch Verwendung eines Vakuumabscheidungsverfahrens gebildet.

Danach wird ein Harz vom durch Ultraviolettstrahlen härtenden Typ auf dem reflektierenden Film 13 durch Schleuderbeschichtung aufgetragen. Der Schutzfilm 14 wird gebildet durch Bestrahlen des so aufgetragenen Harzes vom durch Ultraviolettstrahlen härtenden Typ mit Ultraviolettstrahlen, um es, wie in Fig. 5 gezeigt, zu härten. Die Dicke des Schutzfilms 14 beträgt 10 µm. Wie oben im Detail erwähnt wird die Probe der zweiten Ausführungsform hergestellt.

## (Herstellung einer Vergleichsprobe)

Eine Vergleichsprobe wird so hergestellt, daß der Naphthalocyaninfarbstoff der Aufzeichnungsfilmzusammensetzung in der oben erwähnten Probe der zweiten Ausführungsform durch den Cyaninfarbstoff des zuvor erwähnten Ausdrucks (C-1) in der ersten Ausführungsform ersetzt wird. Die anderen Bedingungen sind die gleichen wie die der oben erwähnten Probe der zweiten Ausführungsform.

Der Halbleiterlaserstrahl wird auf den Aufzeichnungsfilm von jeder der Proben der optischen Aufzeichnungsmedien von der Seite des lichtdurchlässigen Substrats 11 aus eingestrahlt. Die Halbleiterlaserstrahlen werden hier verwendet, welche eine Wellenlänge von 782 nm haben und den Bildsignalen der Aufzeichnungsfrequenz 9,3 MHz entsprechen, so daß die Aufzeichnung von Analogsignalen mit einer linearen Geschwindigkeit von 11 m/s durchgeführt wird. Zum Zeitpunkt der Aufzeichnung wird die Aufzeichnungsleistung verschiedenartig im Bereich von 4 bis 20 mW geändert. Das Flackern und das C/N-Verhältnis nach der Aufzeichnung werden gemessen. Die Ergebnisse sind in den Fig. 6 und 7 gezeigt.

Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß die Probe der zweiten Ausführungsform, die durch die durchgezogene Linie angezeigt ist, einen niedrigen Flackerwert hat und somit eine ausgezeichnete Bildqualität in dem wiedergegebenen Bild hat.

Aus Fig. 7 ist ersichtlich, daß die Probe der zweiten Ausführungsform, die durch die durchgezogene Linie angezeigt ist, ein hohes C/N-Verhältnis hat und somit eine ausgezeichnete Bildcharakteristik hat. In der Tat wird, wenn die Probe der zweiten Ausführungsform von einem auf dem Markt befindlichen LD-Abspielgerät wiedergegeben wird, ein hohes Bild-S/N-Verhältnis, bezogen auf das Eingangssignal von 50% Weiß, erhalten.

Wie oben ausführlich erläutert kann das analoge NTSC-Bildsignal unter Verwendung eines ziemlich einfachen Halbleiterlasers in einer Aufzeichnungsvorrichtung aufgezeichnet und wiedergegeben werden, unter einer solchen Bedingung, daß das C/N-Verhältnis hoch und das Flackern gering ist, gemäß den ersten und zweiten optischen Aufzeichnungsmedien der vorliegenden Erfindung, so daß sie unter Verwendung eines auf dem Markt befindlichen LD-Abspielgeräts usw. wiedergegeben werden können.

## Patentansprüche

- 1. Optisches Aufzeichnungsmedium umfassend: ein lichtdurchlässiges Substrat; und
- einen Aufzeichnungsfilm und einen reflektierenden Film, die auf dem lichtdurchlässigen Substrat gebildet sind,
- dadurch gekennzeichnet, daß der Aufzeichnungsfilm einen Phthalocyaninfarbstoff, der durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (I) ausgedrückt ist, oder einen Naphthalocyaninfarbstoff, der durch den folgenden allgemeinen Ausdruck (II) ausgedrückt ist, umfaßt,

20

30

55

60

#### DE 43 10 917

$$(R_3)_q \qquad N \qquad (R_4)_q$$

$$R_1 - N \qquad N \qquad (R_3)_q$$

$$(R_3)_q \qquad (R_3)_q$$

5

15

35

65

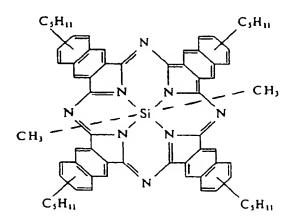
$$(R_3)_q \qquad (R_4)_q \qquad (R_5)_q \qquad (R_5$$

worin R1 und R2 jeweils Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxylgruppe bzw. eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe bedeuten, R3 bis R6 jeweils eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, Sulfinogruppe, Aminogruppe oder Sulfonsäuregruppe bedeuten, q die Anzahl der Substituenten bedeutet und eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, und Me ein Metallatom bedeutet. 2. Optisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Phthalocyaninfarb-40 stoff durch den folgenden Ausdruck ausgedrückt ist

$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$ 
 $C_{2}H_{5}$ 

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>

- 3. Optisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke des lichtdurchlässigen Substrats im Bereich von 1,1 bis 1,4 mm liegt, die Dicke des Aufzeichnungsfilms im Bereich von 0,03 bis 0,6  $\mu$ m liegt, die Dicke des reflektierenden Films 0,03 bis 0,6  $\mu$ m beträgt und das optische Aufzeichnungsmedium in einem LD-Abspielgerät verwendet wird.
- 4. Optisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß es weiter einen Schutzfilm umfaßt.
- 5. Optisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß der Naphthalocyaninfarbstoff durch den folgenden Ausdruck ausgedrückt wird



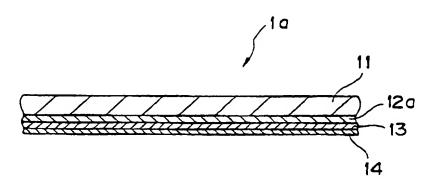
Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

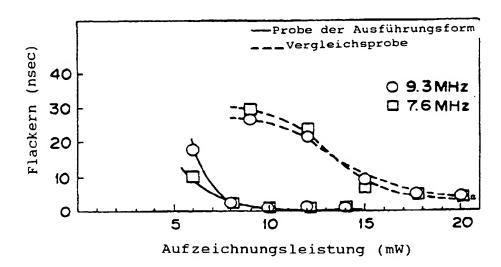
Nummer: Int. Cl.<sup>5</sup>: Offenlegungstag:

**DE 43 10 917 A1 G 11 B 7/24**7. Oktober 1993

FIG.1

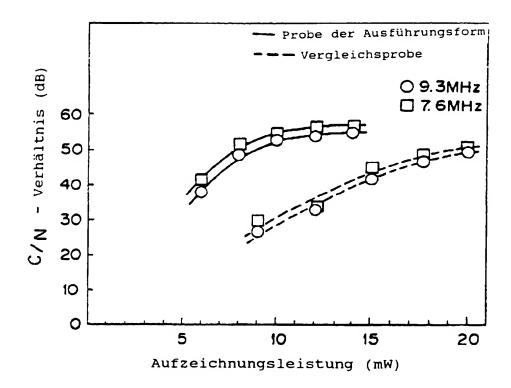


F1G.2



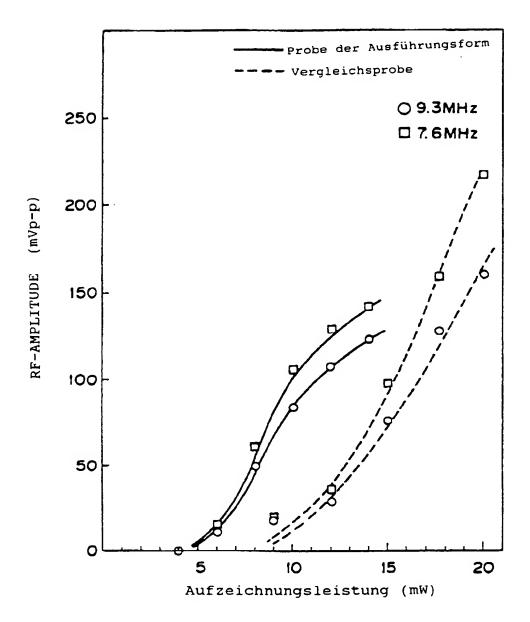
**DE 43 10 917 A1 G 11 B 7/24**7. Oktober 1993

F 1 G. 3



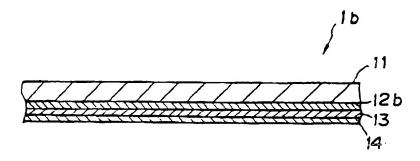
Nummer: Int. Cl.<sup>5</sup>: Offenlegungstag: DE 43 10 917 A1 G 11 B 7/24 7. Oktober 1993

F1G.4

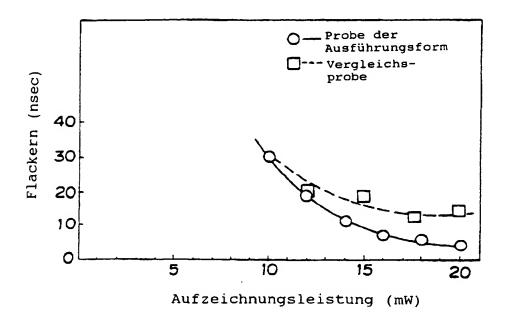


**DE 43 10 917 A1 G 11 B 7/24**7. Oktober 1993

F1G.5



F1G.6



308 040/806

# F1G.7

